

**Proyecto ANII FSE 2009 40**

**Estudio de los factores determinantes de la estabilidad oxidativa del biodiesel y diseño de métodos integrales para su adecuada estabilización**

**Responsable científico: Iván Jachmanián**



**[ijachman@fq.edu.uy](mailto:ijachman@fq.edu.uy)**  
**Laboratorio de Grasas y Aceites**  
**Facultad de Química, Universidad de la**  
**República.**



# Biodiesel

---

- Ester metílico derivado de aceites vegetales.
- Compuesto "lipídico" vulnerable a la oxidación.
- Mucho más "inestable" que el gasoil.
- Productos de descomposición indeseables (hidroperóxidos, polímeros).
- Parámetro de calidad en normativa UNIT relativo a su "estabilidad oxidativa".

# Estabilidad oxidativa

---

Capacidad de un material lipídico de “resistir” a procesos de oxidación.

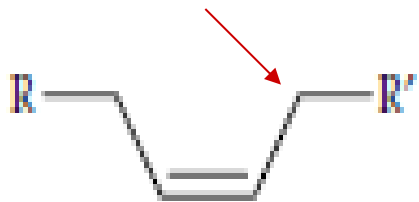
## Autooxidación

- Mecanismo principal de oxidación de los lípidos que tiene lugar espontáneamente en presencia de oxígeno.

# Autooxidación

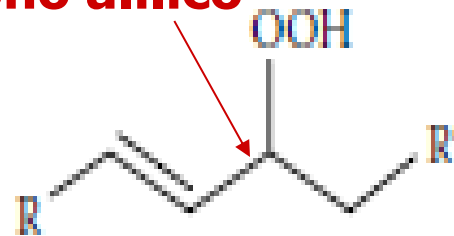
- Mecanismo complejo de reacción en cadena.
- Se inicia mediante la generación de hidroperóxidos en el carbono adyacente al doble enlace:

**Carbono alílico**



**Doble enlace**

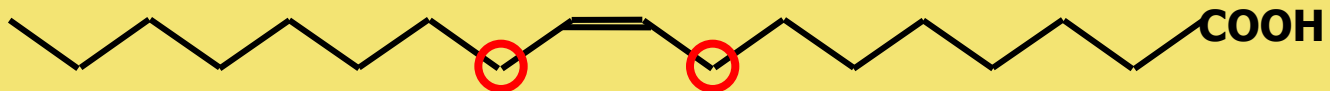
**Carbono alílico**



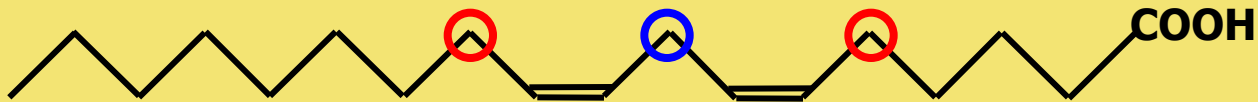
**Hidroperóxido**



ácido esteárico (18:0)



ácido oleico (*cis*-9-18:1)



ácido linoleico (*cis*-9,12-18:2)



ácido linolénico (*cis*-9,12,15-18:3)

○ Alílico

○ Bis-alílico

# Velocidad de oxidación

---

Acido graso	Velocidad relativa de autooxidación(*)
18:1	1
18:2	27
18:3	77

(\*) *Gunstone et al., 2007*

# Principales ácidos grasos en varios aceites y grasas

Ácido graso	Soja	Girasol	Girasol alto oleico	Sebo vacuno
14:0	-	-	-	2.7
16:0	10.9	6.2	3.5	24.3
17:0	-	-	-	1.3
18:0	3.5	3.3	2.5	25.2
18:1	26.0	32.0	87.4	35.9
18:2	52.7	56.3	4.7	0.7
18:3	5.0	0.4	0.2	0.7

# Factores que afectan a la Estabilidad Oxidativa

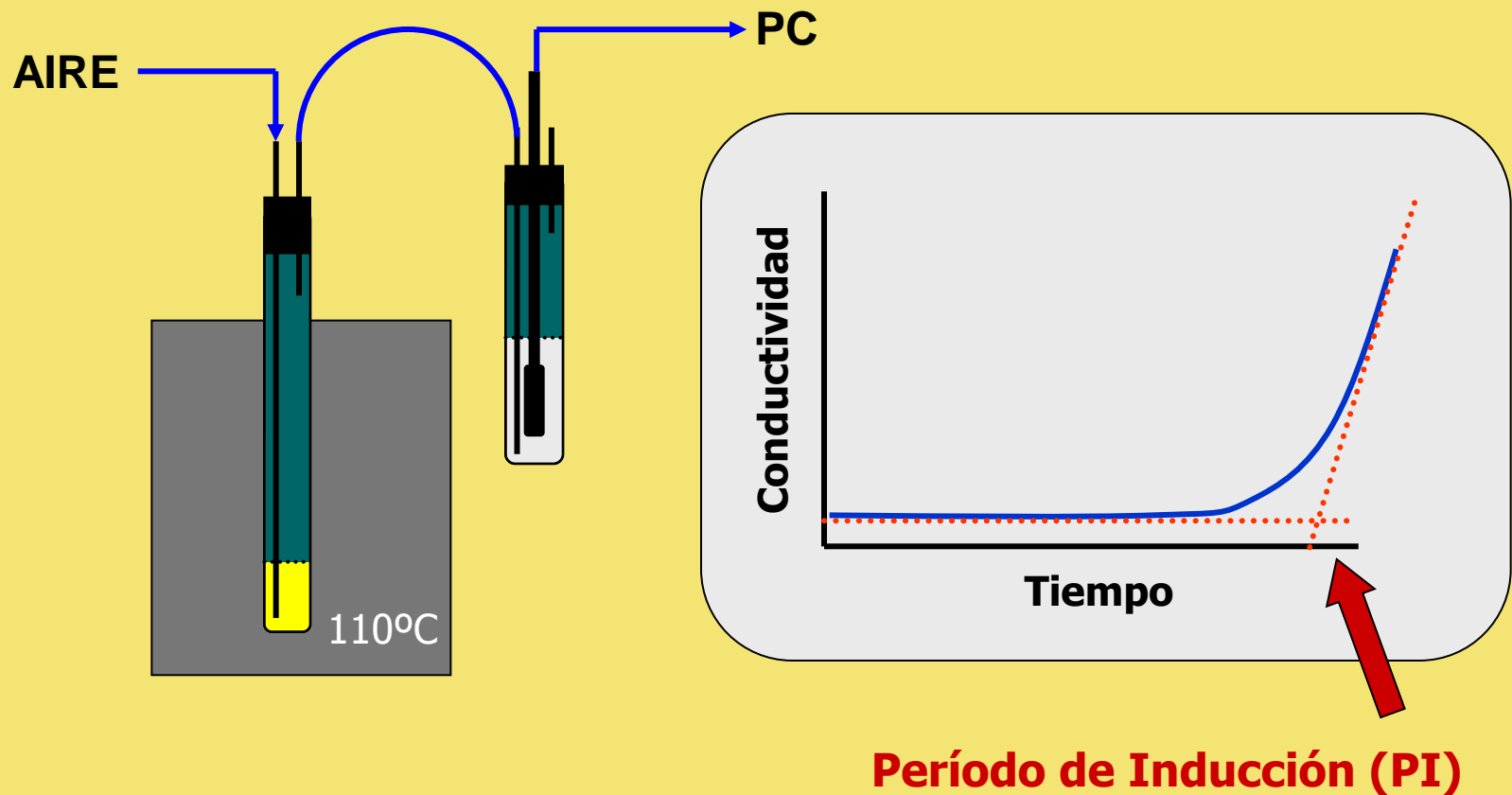
---

- Composición en ácidos grasos.
- Componentes minoritarios { antioxidantes  
pro-oxidantes
- Condiciones del proceso de conversión a biodiesel (T, P).
- Condiciones de almacenamiento.



# Cómo se determina?

Métodos de enranciamiento acelerado:



# 873 Biodiesel Rancimat, Metrohm.

(Norma UNIT 1135)

---



# Especificación sobre estabilidad a la oxidación (Norma UNIT 1100:2014)

---

Propiedad	Unidad	Límites		Método de ensayo
		Mínimo	Máximo	
Estabilidad a la oxidación, 110 °C	Horas	<b>8,0 (*)</b>	---	UNIT 1135

(\*) Requerimiento modificado en 2014 (antes era de 6,0 h).

# Objetivo general del proyecto

---

- Estudio del efecto de las diferentes variables asociadas a la estabilidad oxidativa de los ésteres metílicos y etílicos producidos con diferentes materias primas de interés local y definir las acciones necesarias para obtener un producto con una calidad acorde a la normativa.

# Participantes

---

- Laboratorio de Grasas y Aceites, Facultad de Química (unidad ejecutora)
- Department of Renewable Resources (DRR) Karl-Franzens-University, Graz, Austria.
- Laboratorio de Biocombustibles, ANCAP.

# Principales acciones

---

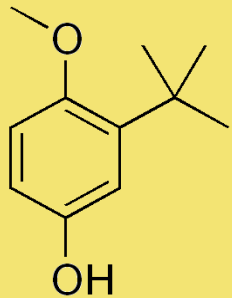
- Puesta a punto de métodos analíticos.
- Estudio comparativo entre diferentes métodos disponibles (OSI, DSC, Rancimat).
- Ensayos interlaboratorio (FQ, ALUR, COUSA, ANCAP, LATU).
- Análisis de componentes minoritarios de interés.
- Determinación del efecto del proceso sobre la estabilidad oxidativa.
- Determinación de la eficiencia de diferentes antioxidantes sintéticos.

# Este trabajo

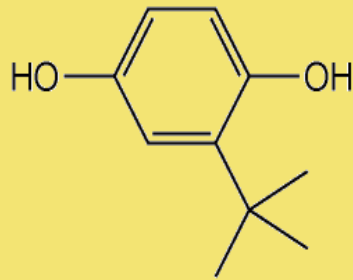
---

- Resultados del estudio del efecto de la adición de diferentes antioxidantes fenólicos, algunos de uso muy frecuente y otros menos comunes, sobre la estabilidad de una muestra de biodiesel derivado del aceite de girasol.

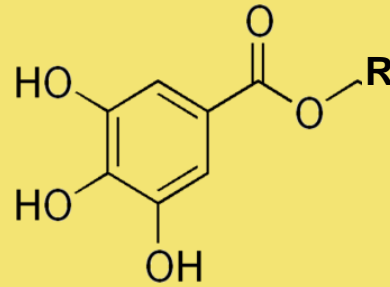
# Antioxidantes Utilizados



**BHA**  
(butilhidroxianisol)



**TBHQ**  
(tert-butilhidroquinona)

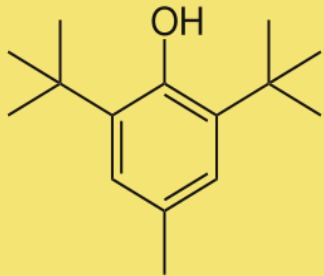


**GALATOS**

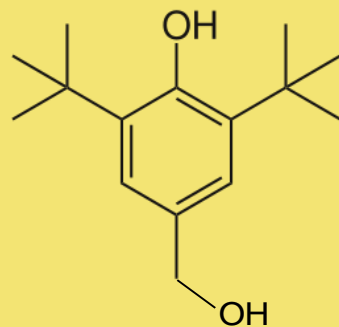
**PG** : R = propilo

**OG** : R = octilo

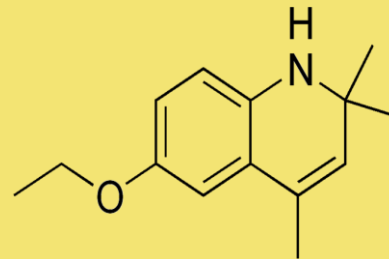
**LG** : R = laurilo



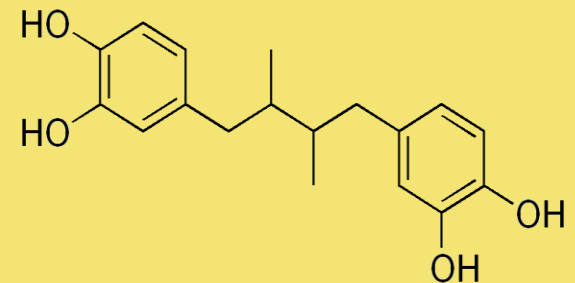
**BHT**  
(butilhidroxitolueno)



**BHT-OH**  
(butilhidroxitolueno-OH)



**EQ**  
(etoxiquina)



**NDGA**  
(ác. nordihidroguayarético)



# Materiales

---

- Aceite de girasol neutralizado y blanqueado a utilizar como "matriz" (COUSA S.A.)
- Reactivos, estándares, antioxidantes, solventes adquiridos a Sigma-Aldrich.

# Métodos

---

- ***Síntesis de los ésteres metílicos:***

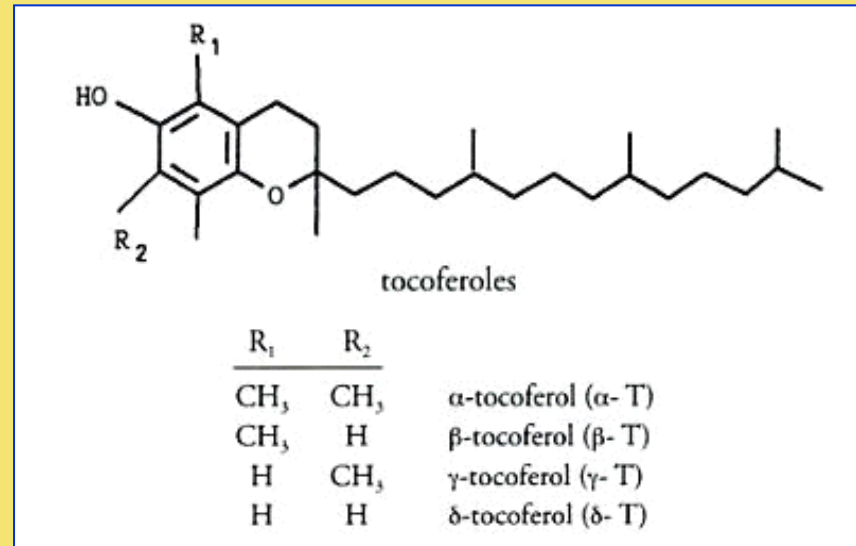
Catálisis química (MeOH/aceite = 6:1 molar, KOH 1%, 55°C, 90 minutos.

- ***Adición de Antioxidante:***

Adición de solución concentrada en isopropanol (25 a 100uL): 250 a 1000 ppm.

# Matriz: aceite de girasol

Contiene  
antioxidantes  
naturales  
(tocoferoles)

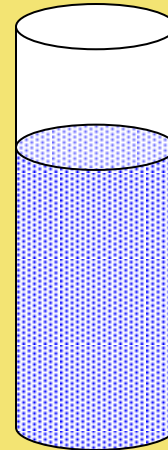


Tocoferol	Conc. (ppm)
α	<b>690</b>
β + γ	<b>60</b>
δ	<b>15</b>

# Purificación del aceite de girasol

Aceite de girasol  
(c/antioxidantes)

$\text{Al}_2\text{O}_3$   
activada



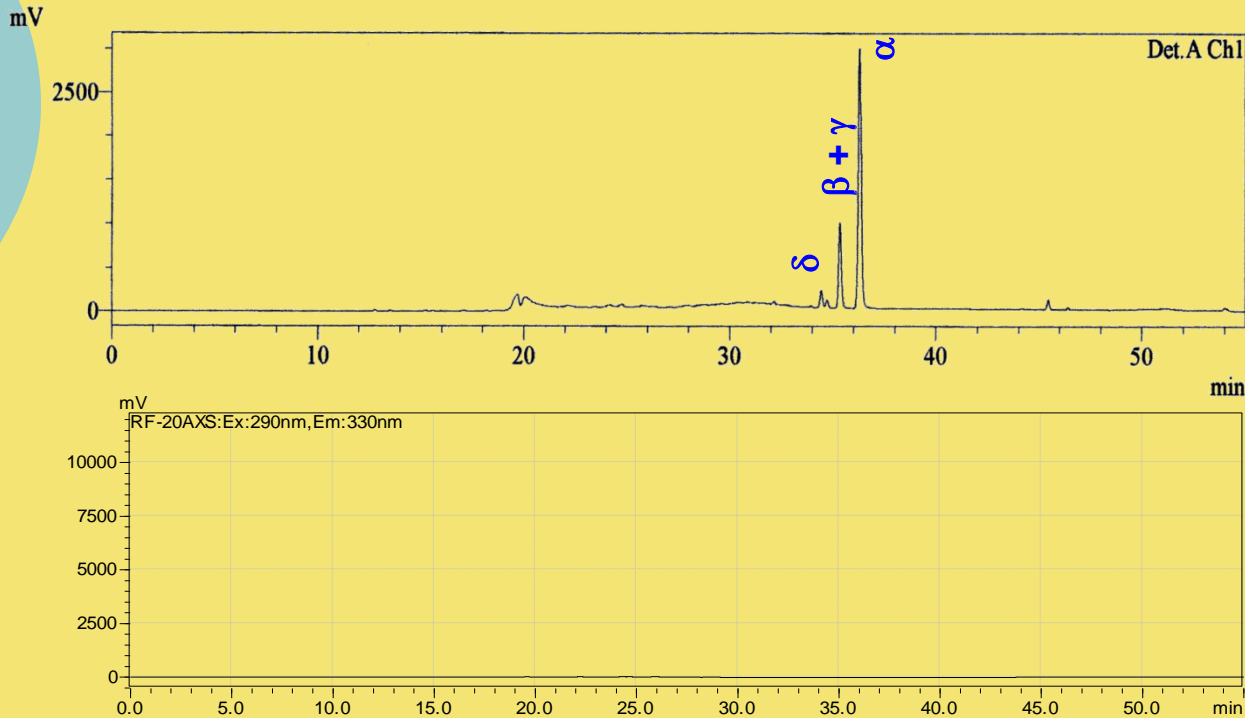
Aceite /  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
1:1 masa

Aceite purificado

Biodiesel

(s/antioxidantes nativos)

# Análisis de antioxidantes (AO)

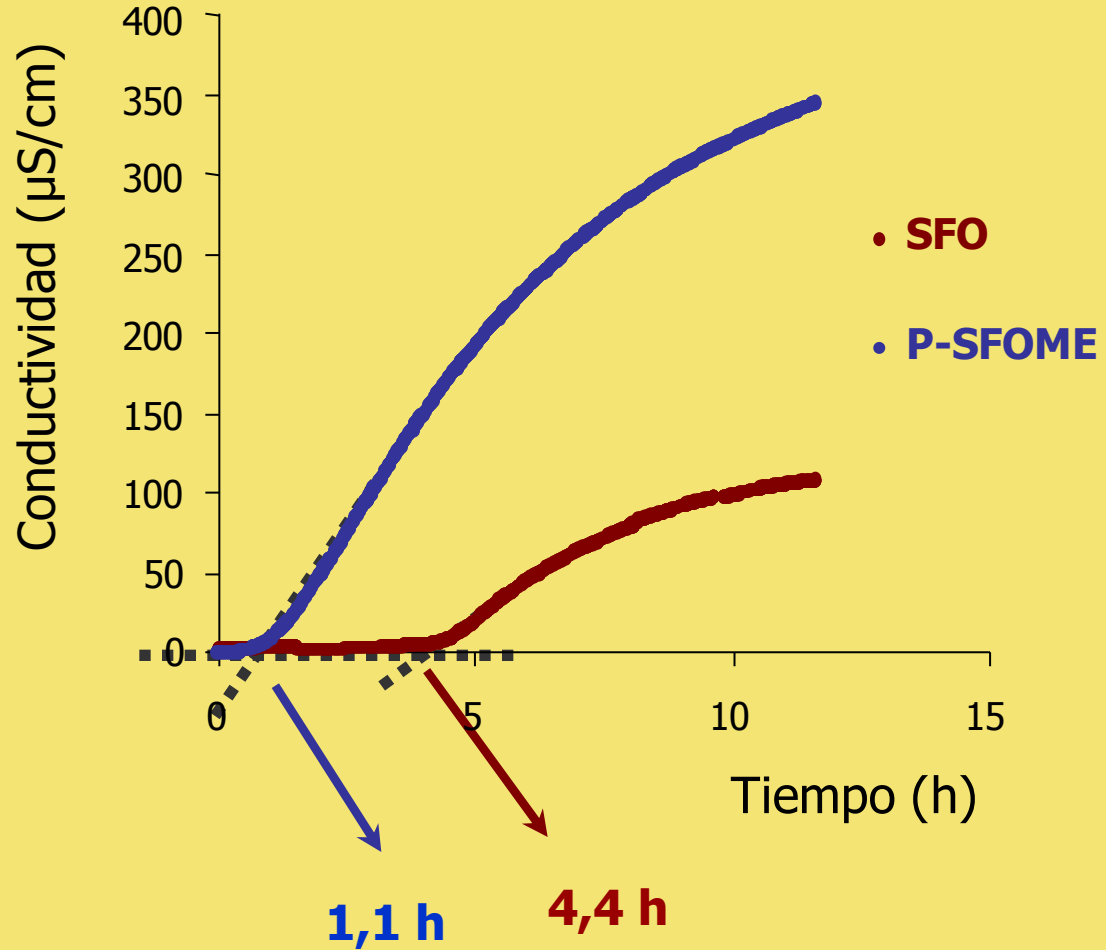


**Aceite de girasol**  
(s/purificar)

**Biodiesel**  
(ésteres metílicos derivados del aceite purificado)

*HPLC: columna C18, fase reversa (agua / ác. acético, acetonitrilo, isopropanol y metanol), detector de fluorescencia con excitación a 290 nm y emisión a 330 nm.*

# Períodos de Inducción sin agregado de AO



## Períodos de Inducción con agregado de AO

AO	Nivel de AO (ppm)			
	250	500	750	1000
<b>TBHQ</b>	17,0	26,7	32,0	39,9
<b>NDGA</b>	11,2	13,7	17,6	18,9
<b>PG</b>	9,9	12,9	17,3	18,7
<b>OG</b>				
<b>LG</b>				
<b>BHA</b>				
<b>BHT-OH</b>				
<b>BHT</b>				
<b>EQ</b>				

## Períodos de Inducción con agregado de AO

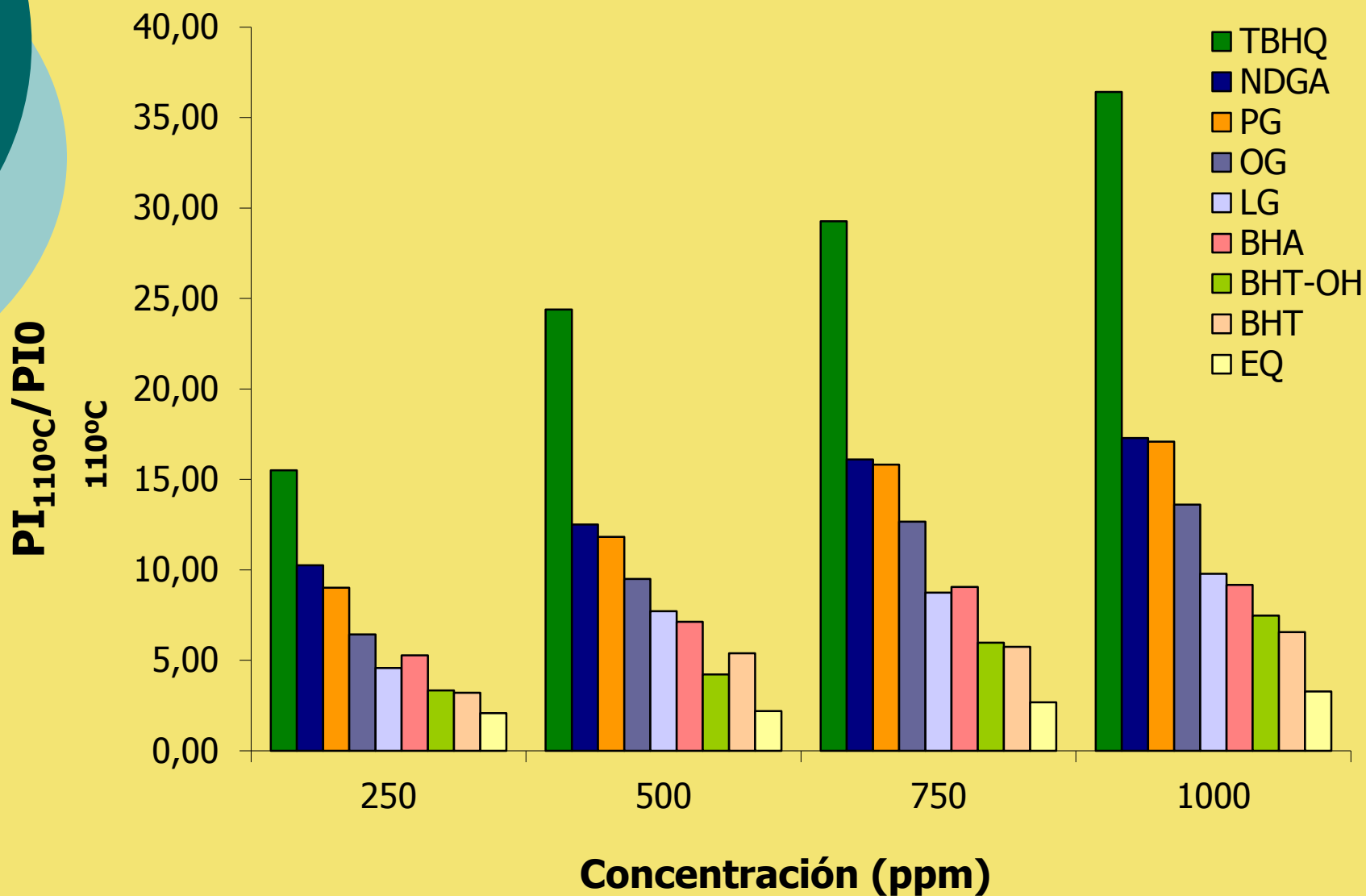
AO	Nivel de AO (ppm)			
	250	500	750	1000
<b>TBHQ</b>	17,0	26,7	32,0	39,9
<b>NDGA</b>	11,2	13,7	17,6	18,9
<b>PG</b>	9,9	12,9	17,3	18,7
<b>OG</b>				
<b>LG</b>				
<b>BHA</b>				
<b>BHT-OH</b>				
<b>BHT</b>	3,5	5,9	6,3	7,2
<b>EQ</b>	2,3	2,4	2,9	3,6



## Períodos de Inducción con agregado de AO

AO	Nivel de AO (ppm)			
	250	500	750	1000
<b>TBHQ</b>	17,0	26,7	32,0	39,9
<b>NDGA</b>	11,2	13,7	17,6	18,9
<b>PG</b>	9,9	12,9	17,3	18,7
<b>OG</b>	7,1	10,4	13,9	14,9
<b>LG</b>	5,0	8,5	9,6	10,7
<b>BHA</b>	5,8	7,8	9,9	10,0
<b>BHT-OH</b>	3,7	4,6	6,5	8,2
<b>BHT</b>	3,5	5,9	6,3	7,2
<b>EQ</b>	2,3	2,4	2,9	3,6

# Períodos de Inducción Relativos ( $PI_{110^{\circ}C}/PI_{0^{\circ}C}$ )



# Eficiencia másica

---

Porcentaje de incremento del PI por ppm

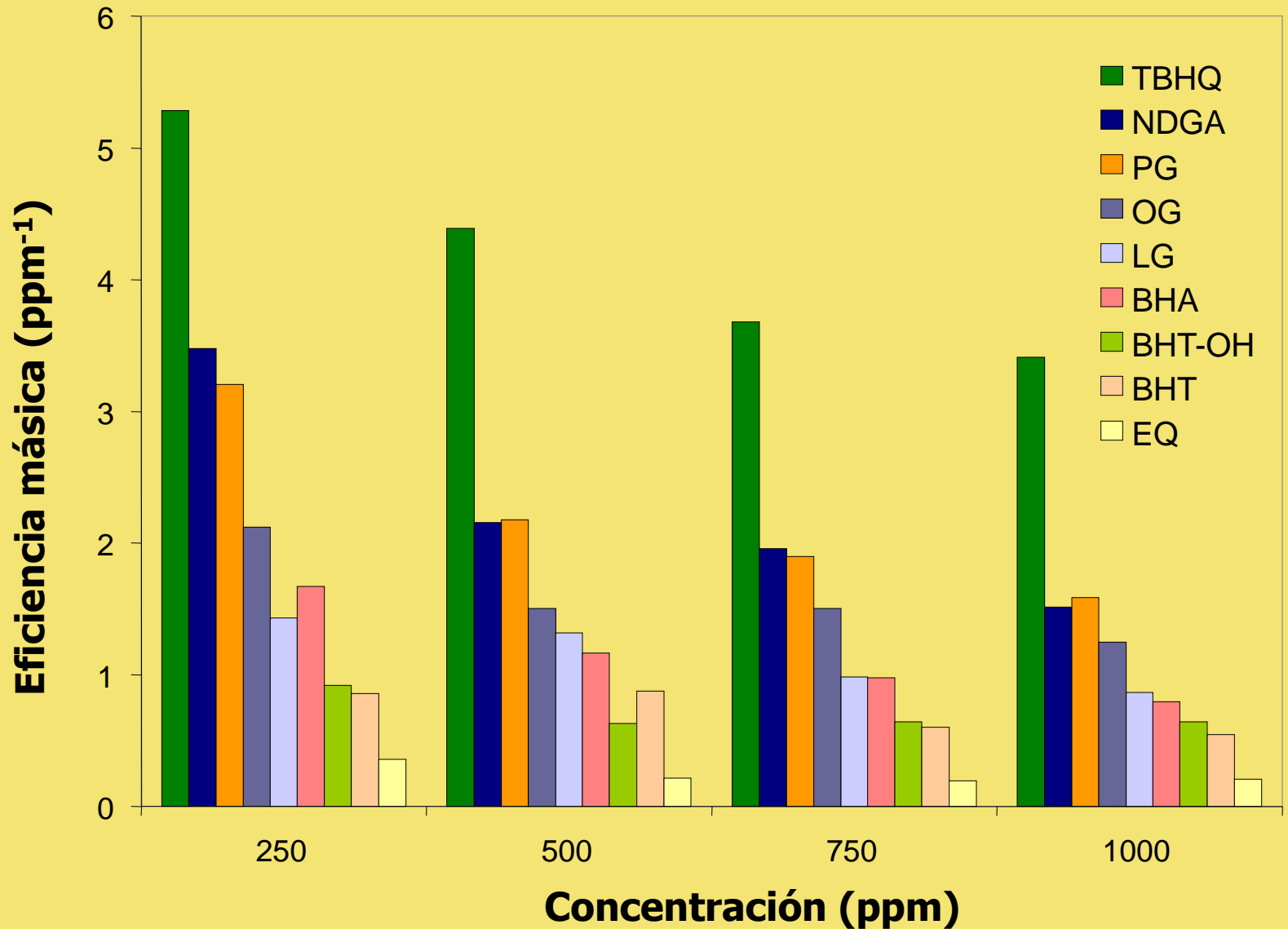
$$\epsilon_m = 100 \frac{PI_{110^\circ\text{C}} - PIo_{110^\circ\text{C}}}{PIo_{110^\circ\text{C}}} \cdot \frac{1}{\text{ppm}_{\text{AO}}}$$

$PI_{110^\circ\text{C}}$  : período de inducción c/AO

$PIo_{110^\circ\text{C}}$ : período de inducción s/AO

$\text{ppm}_{\text{AO}}$  : concentración de AO

# Eficiencia Másica



# Eficiencia molar

---

Porcentaje de incremento del PI por mmol/Kg

$$\epsilon_{\text{mol}} = 100 \frac{PI_{110^{\circ}\text{C}} - PIo_{110^{\circ}\text{C}}}{PIo_{110^{\circ}\text{C}}} \cdot \frac{PM_{\text{AO}}}{\text{ppm}_{\text{AO}}}$$

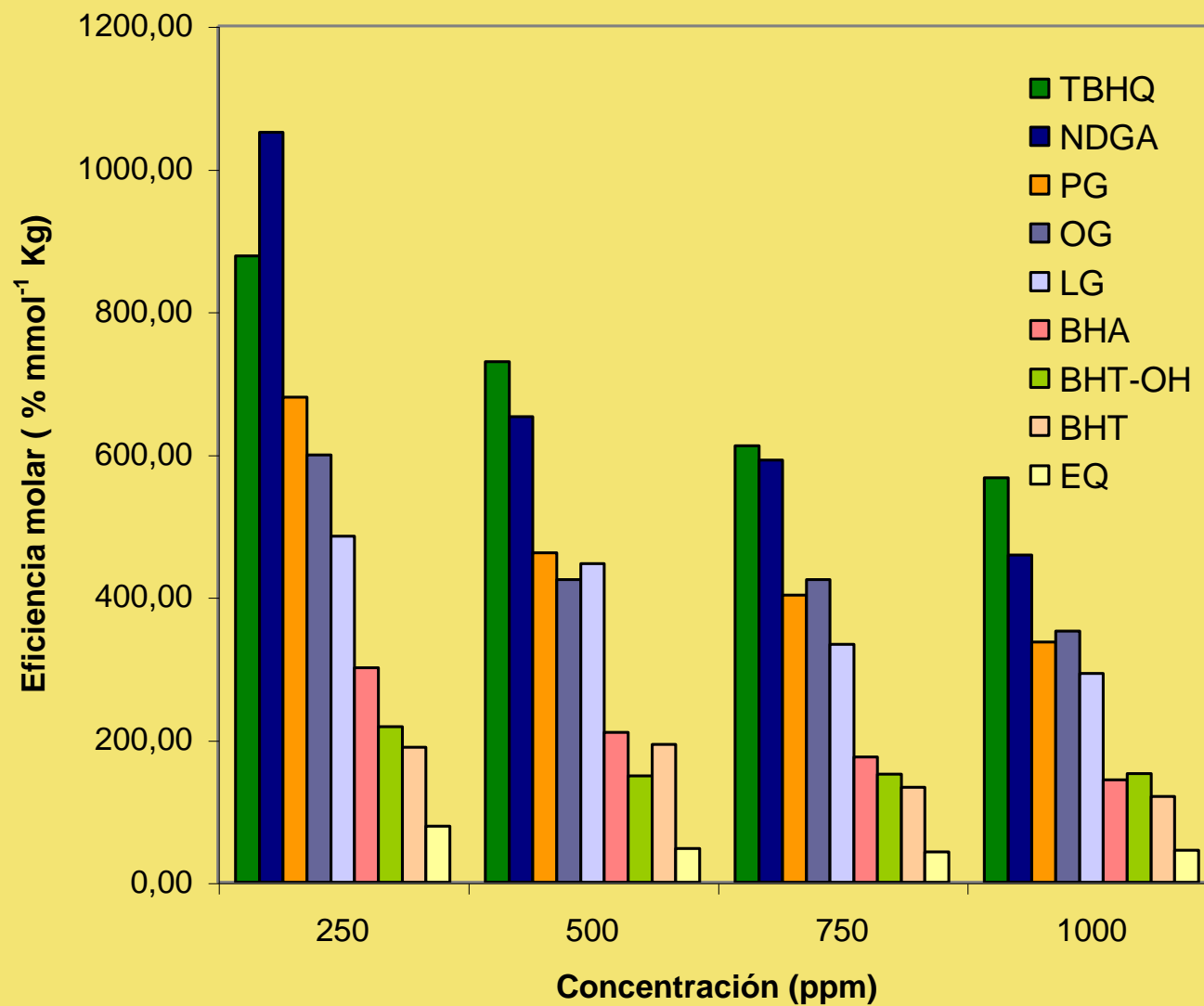
$PI_{110^{\circ}\text{C}}$  : período de inducción c/AO

$PIo_{110^{\circ}\text{C}}$ : período de inducción s/AO

$\text{ppm}_{\text{AO}}$  : concentración de AO

$PM_{\text{AO}}$  : peso molecular del AO

# Eficiencia Molar



# Conclusiones

---

- Como se esperaba, la naturaleza y concentración de AO son determinantes de la estabilidad oxidativa.
- Excepto por EQ y BHT, todos los antioxidantes permitieron que el biodiesel de girasol superara la estabilidad oxidativa mínima requerida (PI = 8,0h) cuando se los utilizó a la concentración máxima (1000 ppm).
- TBHQ, NDGA y PG permitieron superar este PI aún adicionados a la mínima concentración (250 ppm).

# Conclusiones

---

- En los casos de LG, BHA, BHT-OH y BHT la concentración es determinante sobre la superación o no del PI mínimo requerido.
- Las *eficiencias máxicas* en todos los casos disminuyeron con el incremento de la concentración de AO, lo que debe considerarse para la evaluación la relación costo/beneficio de incrementar la concentración de AO en cada caso.
- Las *eficiencias molares* permiten vincular las características estructurales de cada molécula con su poder antioxidante.



# Agradecimientos

---

- A la Agencia Nacional de Investigación e Innovación por el financiamiento de los trabajos a través del Fondo Sectorial de Energía.
- A la Q.F. Selva Pombo (COUSA S.A.) por el suministro de las muestras de aceite utilizadas.



*Gracias*